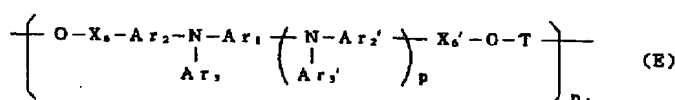
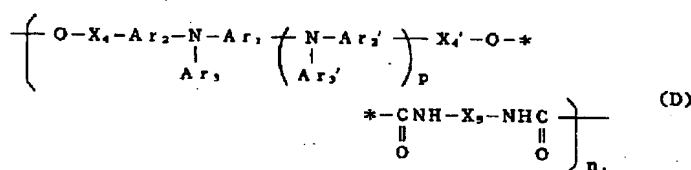
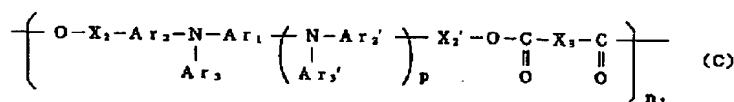
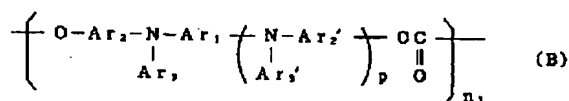
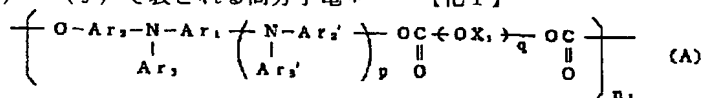


【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光体を帯電させた後、感光体上に静電荷像を形成し、現像により可視画像を形成する画像形成方法において、導電性支持体上に感光層を設け、その感光層中に下記一般式(A)～(J)で表される高分子電*

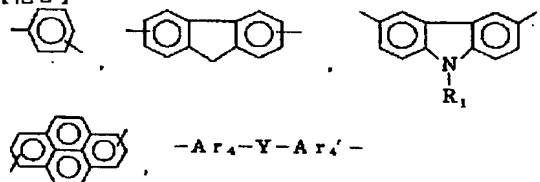
* 荷輸送材料から選択される少なくとも1種を含有した感光体を用い、感光体表面に当接させた導電性部材に電圧を印加する接触帯電方法により、感光体を帯電させることを特徴とする画像形成方法。

【化1】



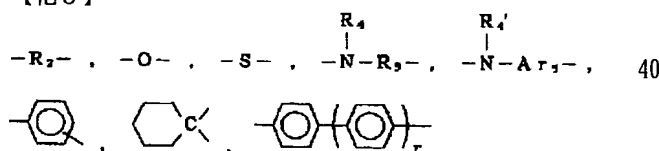
(各式において、Ar₁ は下記の基から選択されるアリーレン基である。

【化2】



ここで、R₁ は炭素数1～24の置換または非置換のアルキル基を示し、Yは、2つのベンゼン環が直接結合する単結合であるかまたは下記の基から選択される基である。

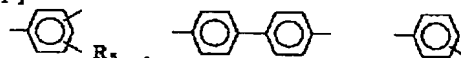
【化3】



ここで、R₆、R₇ およびR₈ は、同一でも異なってもよく、炭素数1～24の置換または非置換のアルキル基を示す。また、X₁、X₂、X₂'、X₃、X₄、X₄'、X₅、X₆ およびX₆' は、同一でも異なってもよく、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の

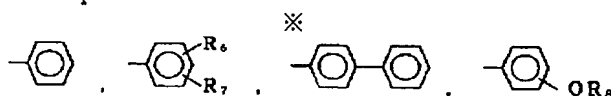
※ 上記式において、R₁ およびR₂ は、炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキレン基を示し、R₄ およびR₄' は、炭素数1～24の置換または非置換のアルキル基を示し、Ar₃ は炭素数6～14の置換または非置換アリーレン基を示す。また、rは0～3の整数を意味する。Ar₁ およびAr₁' は、同一でも異なってもよく、下記の基から選択されるアリーレン基である。

【化4】



上記式において、R₃ は炭素数1～24の置換または非置換のアルキル基を示す。Ar₂ およびAr₂' は、同一でも異なってもよく、上記のAr₁、Ar₁' から選択されるアリーレン基であり、Ar₃ およびAr₃' は、同一でも異なってもよく、下記の基から選択されるアリーレン基である。

【化5】

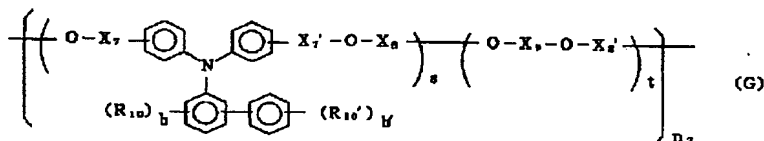


アルキレン基または炭素数6～14の置換または非置換のアリーレン基を示し、Tは下記の基から選択される基である。

【化6】

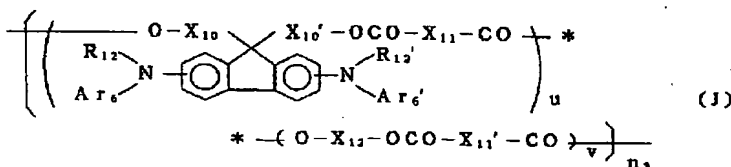
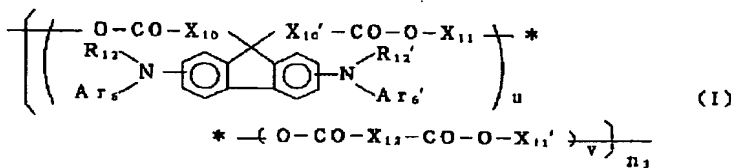


ここで、Zは上記のYから選択される基である。さら * 【化7】



※ 2～25のアルキレン基を示す。X₉は、炭素数2～30の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を示すかまたは前記のAr₁から選択されるアリーレン基である。また、R₉、R₉'、R₁₀およびR₁₀'は、同一でも異なっているとしてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～24の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数1～24のアルコキシ基または炭素数6～14の置換もしくは非置換のアリール基もしくはアリールオキシ基を示し、a、a'、bおよびb'は、それぞれ1または2の整数を意味する。さらに、モル比sは1以下の数値であり、tは1未満の数値であって、s+t=1.0とする。重合度n₁は10～300である。)

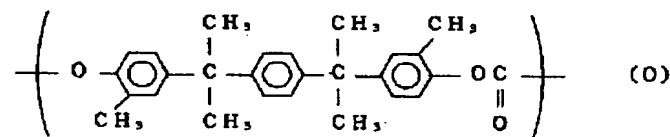
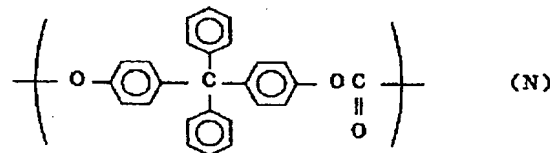
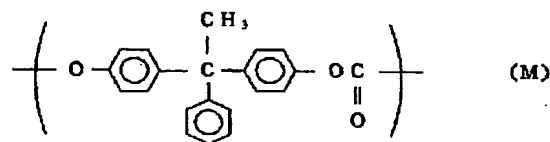
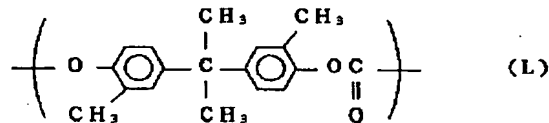
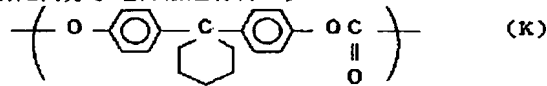
【化8】



でも異なっていてよく、炭素数 1~24 の置換もしくは非置換のアルキル基または炭素数 6~24 の置換もしくは非置換のアリール基を示し、 A_r および A_r' は、同一でも異なっていてよく、前記の A_r から選択されるアリール基である。さらに、モル比 u は 1 以下の数値であり、 v は 1 未満の数値であって、 $u+v=1.0$ とする。重合度 n は 5~1000 である。)

【請求項2】 前記感光体が、導電性支持体上に感光層と表面保護層を順次設け、表面保護層中に前記高分子電荷輸送材料の少なくとも1種を含有する請求項1記載の画像形成方法。

【請求項3】 前記感光体の最表面層を構成する電荷輸送層または表面保護層に、前記高分子電荷輸送材料の少*



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真画像形成方法に関し、特に接触帯電に有効な高分子電荷輸送材料を感光層に含有する感光体を用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真装置、例えば普通紙複写機（PPC）、レーザープリンター、LEDプリンター、液晶プリンター等は、回転ドラム型等の感光体に帯電、露光、現像の作像プロセスを適用して、像形成し、転写材に転写後、定着して複写物を得ている。これらに用いられる感光体としては、セレン、ヒ素-セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、a-Si等の無機系感光体が用いられているが、安価で製造性および廃棄性の点で優れた有機感光体（OPC）の研究開発も活発化しており、中でも電荷発生層と電荷輸送層を積層した、いわゆる機能分離型積層感光体が、感度、帯電性および繰り返し安定性等の電子写真特性の点で優れており、種々の提案がなされ、また実用化されている。

【0003】これらの感光体を帯電する帯電装置としては、金メッキタングステン線等の細いワイヤ電極とシールド板を主構成部材とするコロナ帯電装置が一般的で広

* なくとも1種と下記構造式（K）～（O）で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂またはその共重合体から選択される少なくとも1種とを含有する請求項1または2に記載の画像形成方法。

【化9】

く使用されている。しかし、これらのコロナ帯電装置には、以下のような問題点を有している。

1) 潜像保持部材で500～700Vの表面電位を得るためには、ワイヤ電極に直流電圧4kV以上の高電圧を印加する必要があるが、シールド板や本体へのリークを防止すべく、ワイヤ電極とシールド板の距離を大きく維持する等の処置が必要になり、装置自体も大型化し、また高圧ケーブル等の使用が不可欠になり、更にコストを高くすることになる。

2) コロナ放電に伴いかなり多量のオゾンが発生し、空気中の窒素を酸化して窒素酸化物（NO_x）を生成し、更にはこの窒素酸化物が空気中の水分と反応して硝酸などを生じさせる。特に、これらの放電生成物は、感光体面に付着または作用して変質、劣化等を引き起こし、感光体面を低抵抗化して画像ボケ等を生じさせる。また、近年の環境問題に対しても、これらの放電生成物は好ましくないものとされており、これらを取り除くために排気ファン、フィルター等の使用を不可欠とし、更にコストを高くすることになっている。そこで、最近では、これらの問題点の多いコロナ帯電装置を用いる代わりに、接触帯電方法、すなわち感光体表面に電圧を印加した導電性部材を当接させることにより、感光体表面に電荷を直

接注入して所望の帯電電位を得る接触帯電方式が種々提案されている(特開昭63-149669等)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、接触帯電方式を従来の機能分離型有機感光体に適用した場合、1) 一般には、低分子の電荷輸送材料が高分子の結着樹脂に分子分散された電荷輸送層を最表面層としたとき、この電荷輸送層に直接帯電部材が接触した状態で繰り返し使用することによって、著しく電荷輸送層を摩耗させてしまい、帯電性の低下、感度の変化等を引き起し、コロナ帯電方式と比較して感光体の寿命が極端に短くなる。

2) また、直接接触によって感光体の表面に異物の付着、汚染等が発生しやすくなり、それらに起因する画像欠陥がコピー上に現れる。

上記の感光層の摩耗、感光体表面への異物付着には種々の原因が考えられるが、結着樹脂中に低分子の電荷輸送材料が分散された電荷輸送層においては、接触帯電時に局所的に直接電荷が流れるため、感光体表面だけでなく内部までストレスを受け、また直流電圧だけでなく交流電圧を作用させる方式では、更に深層にまで電荷輸送材料と結着樹脂の劣化が促進される。さらに、電荷輸送材料が局所的に不均一分散になっていると、これらの劣化も*

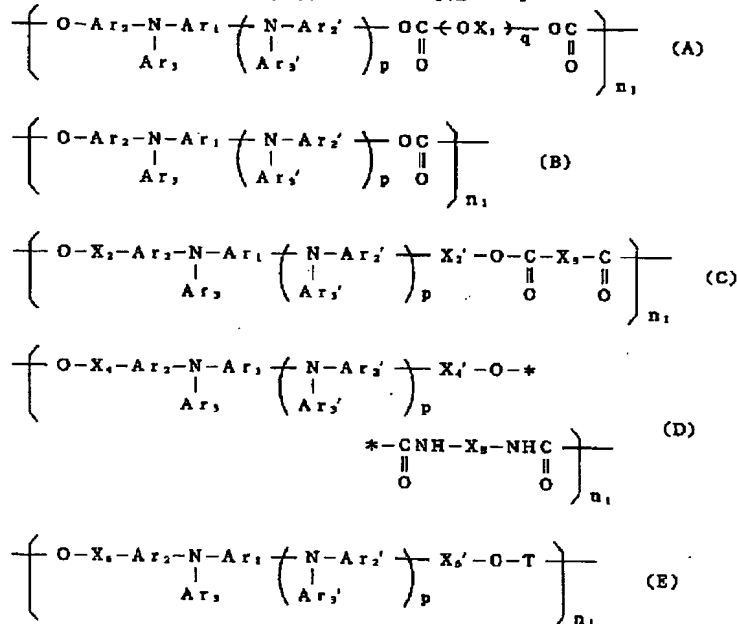
* 不均一になるため、感光層の膜強度が低下して摩耗が増加する一方、不均一な劣化が異物を付着させる核をも形成させるものと考えられる。そこで、本発明の目的は、接触帯電方法を適用しても、感光体の耐摩耗性に優れ、かつ感光体の表面に異物が付着、汚染するようなことがなく、画質欠陥の発生を低減できる画像形成方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、接触帯電方法においても、感光層に特定の高分子電荷輸送材料を含有した感光体を用いることによって、感光層の摩耗が少なく、異物付着による画質欠陥が生じにくいことを見出して、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の画像形成方法は、導電性支持体上に感光層を設け、その感光層中に下記一般式(A)～(J)で表される高分子電荷輸送材料から選択される少なくとも1種を含有した感光体を用い、感光体表面に当接させた導電性部材に電圧を印加する接触帯電方法により感光体を帯電させた後、感光体上に静電荷像を形成し、現像により可視画像を形成することを特徴とする。

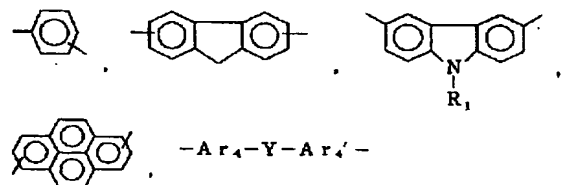
【0006】

【化10】



【0007】(各式において、Ar₁は下記の基から選択されるアリーレン基である。

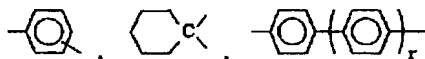
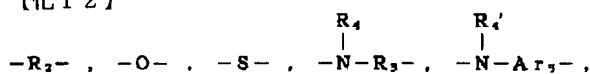
【化11】



ここで、R₁は炭素数1～24の置換または非置換のアルキル基を示し、Yは下記の基から選択される基であ

る。

【化12】

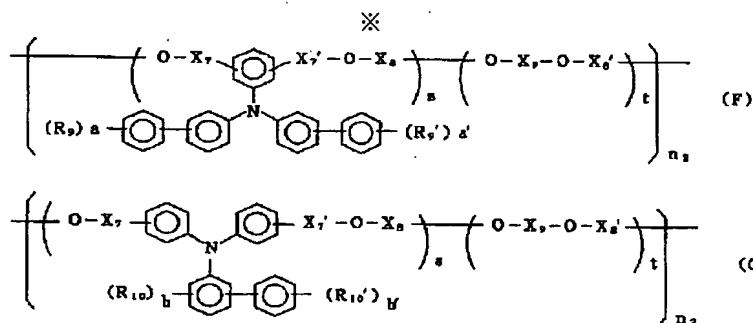


上記式において、 R_2 および R_3 は、炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキレン基を示し、 R_4 および R_4' は、炭素数1～24の置換または非置換のアルキル基を示し、 Ar_1 は炭素数6～14の置換または非置換アリーレン基を示す。また、 r は0～3の整数を意味する。 Ar_1 および Ar_1' は、同一でも異なっていて*

ここで、 R_6 、 R_7 および R_8 は、同一でも異なってもよく、炭素数1～24の置換または非置換のアルキル基を示す。

【0009】また、 X_1 、 X_2 、 X_2' 、 X_3 、 X_4 、 X_4' 、 X_5 、 X_6 および X_6' は、同一でも異なってもよく、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基または炭素数6～14の置換または非置換のアリーレン基を示し、 T は下記の基から選択される基である。

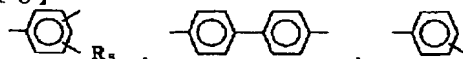
【化15】



【0011】(各式において、 X_7 および X_7' は、同一でも異なってもよく、ベンゼン環と酸素原子が直接結合する単結合であるか、炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基もしくはアルキレンオキシ基、または炭素数6～24の置換もしくは非置換のアリーレン基もしくはアリーレンオキシ基を示し、アルキレン基鎖中には酸素原子が1個以上介在してもよく、またアリーレン基は1個以上の酸素原子を介して複数個結合してもよい。 X_8 および X_8' は、同一でも異なってもよく、 $-\text{CO}-R_{11}-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-R_{11}-\text{CO}-$ または $-\text{CONH}-R_{11}-\text{NHCO}-$ を示し、ここで、 R_{11} は、炭素数1～15の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、炭素数6～24の置換もしくは非置換のアリーレン基または酸素原子が1個以上介在してもよ

* もよく、下記の基から選択されるアリーレン基である。

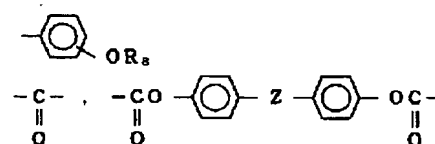
【化13】



上記式において、 R_5 は炭素数1～24の置換または非置換のアルキル基を示す。

【0008】 Ar_1 および Ar_1' は、同一でも異なってもよく、上記の Ar_1 、 Ar_1' から選択されるアリーレン基であり、 Ar_1 および Ar_1' は、同一でも異なってもよく、下記の基から選択されるアリーレン基である。

【化14】



ここで、 Z は上記の Y から選択される基である。さらに、 p は0または1の整数を意味し、 q は1、2または3の整数を意味する。重合度 n_1 は5～5000である。)

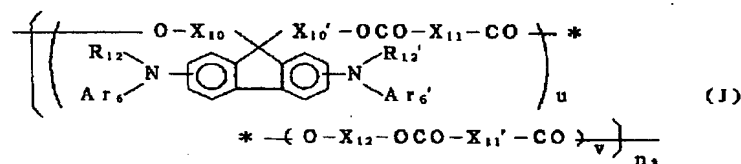
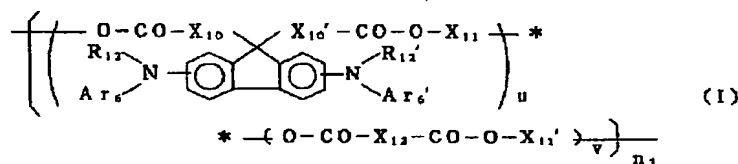
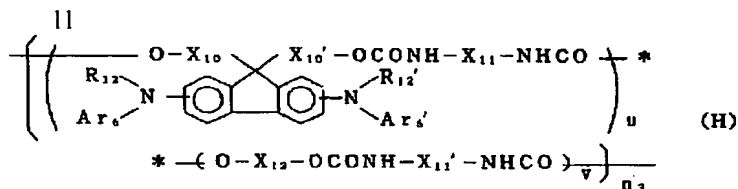
【0010】

【化16】

い炭素数2～25のアルキレン基を示す。 X_9 は、炭素数2～30の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を示すかまたは前記の Ar_1 から選択されるアリーレン基である。また、 R_9 、 R_9' 、 R_{10} および R_{10}' は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～24の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数1～24のアルコキシ基または炭素数6～14の置換もしくは非置換のアリーレン基もしくはアリーレンオキシ基を示し、 a 、 a' 、 b および b' は、それぞれ1または2の整数を意味する。さらに、モル比 s は1以下の数値であり、 t は1未満の数値であって、 $s+t=1$ 、0とする。重合度 n_2 は10～300である。)

【0012】

【化17】



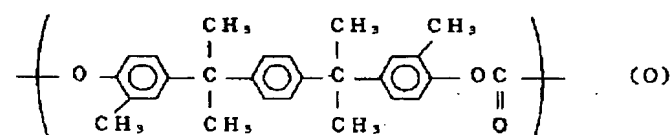
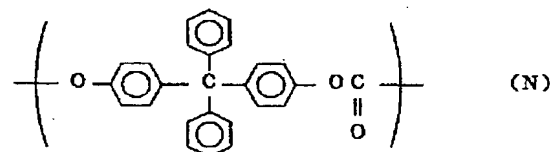
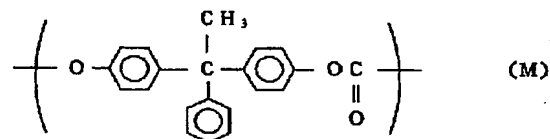
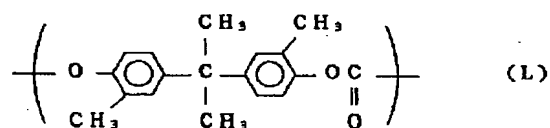
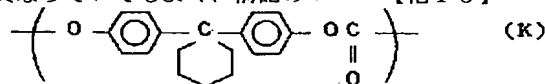
【0013】(各式において、 X_{10} 、 X_{10}' 、 X_{11} 、 X_{11}' および X_{12} は、同一でも異なってもよく、炭素数1~25の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、酸素原子が1個以上介在すると共にアリーレン基が1個以上介在してもよい炭素数2~25のアルキレン基もしくはアルキレンオキシ基を示すか、または前記の Ar_1 から選択されるアリーレン基である。また、 R_{12} および R_{12}' は、同一でも異なってもよく、炭素数1~24の置換もしくは非置換のアルキル基または炭素数6~24の置換もしくは非置換のアリール基を示し、 Ar_6 および Ar_6' は、同一でも異なってもよく、前記の*

* Ar_1 から選択されるアリーール基である。さらに、モル比 u は1以下の数値であり、 v は1未満の数値であって、 $u+v=1.0$ とする。重合度 n_3 は5~1000である。)

【0014】本発明の画像形成方法は、前記感光体の最表面層を構成する電荷輸送層または表面保護層に、前記高分子電荷輸送材料の少なくとも1種と下記構造式

(K)~(O)で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂またはその共重合体から選択される少なくとも1種とを含有することが好ましい。

【化18】



【0015】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に 50 おける感光体は、感光層が単層構造であってもあるいは

機能分離された積層構造であってもよい。図 1～図 4 には、本発明において用いる感光体の縦断面図を示している。図 1 および図 2 は感光層が単層構造の場合を示すものであって、図 1 には、導電性支持体 1 上に感光層 2 が設けられている。図 2 においては、導電性支持体 1 と感光層 2 の間にさらに下引層 3 が設けられている。図 3 および図 4 は感光層が積層構造の場合を示すものであって、図 3 には、導電性支持体 1 上に電荷発生層 4、電荷輸送層 5 が順次設けられている。図 4 においては、導電性支持体 1 と電荷発生層 4 の間にさらに下引層 3 が設けられている。以上のような層構造からなる感光体の表面には、表面保護層を設けることもでき、その場合、表面保護層に前記高分子電荷輸送材料を含有させることが望ましい。

【0016】導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、アルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼、金、バナジウム、酸化錫、酸化インジウム、ITO 等の薄膜を設けたプラスチックフィルム等あるいは導電性付与剤を塗布または含浸させた紙およびプラスチックフィルム等が挙げられる。これらの導電性支持体は、ドラム状、シート状、プレート状等、適宜の形状のものとして使用されるが、これらに限定されるものではない。さらに必要に応じて、導電性支持体の表面は、画質に影響のない範囲で各種の処理を行うことができる。例えば、表面の酸化処理や薬品処理、および着色処理等または砂目立て等の乱反射処理などを施すことができる。

【0017】前述のように、導電性支持体と感光層ないし電荷発生層の間にさらに下引層を設けてもよい。この下引層は、単層構造または積層構造からなる感光層の帯電時において、導電性支持体から感光層への電荷の注入を阻止すると共に、感光層を導電性支持体に対して一体的に接着保持させる接着層としての作用、あるいは場合によっては導電性支持体の反射光防止作用等を示す。この下引層の形成に用いる材料としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリグルタミン酸、ニトロセルロース、スターチアセテート、アミノ澱粉、澱粉、カゼイン、ゼラチン、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物等の有機チタニル化合物、ジルコニウムキレート化合物、シランカップリング剤等の公知の材料を用いることができる。これらの材料は単独または 2 種以上混合して用いることができる。さらに、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、シリコン樹脂等の微粒子を上

記形成材料と混合して用いることができる。また、塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を挙げることができる。下引層の厚みは、一般的には 0.01～10 μm 、好ましくは 0.05～2 μm が適当である。

【0018】感光層が積層構造の場合の電荷発生層は、電荷発生材料を結着樹脂および溶剤中に分散させた分散液を電性支持体または下引層上に塗布することにより設けることができる。電荷発生材料としては、非晶質セレン、結晶性セレン-テルル合金、セレン-ヒ素合金、その他のセレン化合物およびセレン合金、酸化亜鉛、酸化チタン等の無機系光導電性材料、フタロシアニン系、スクアリウム系、アントアントロン系、ペリレン系、アゾ系、アントラキノン系、ピレン系、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等の有機顔料および染料が用いられる。結着樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、部分変性ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、シリコン樹脂、フェノール樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの結着樹脂は、単独または 2 種以上混合して用いることができる。溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム等の通常有機溶剤を単独または 2 種以上混合して用いることができる。また、電荷発生材料と結着樹脂との配合比(重量比)は、10:1～1:10の範囲が好ましい。電荷発生層を設ける際の塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を挙げるできる。電荷発生層の厚みは、一般的には 0.1～5 μm 、好ましくは 0.2～2.0 μm が適当である。

【0019】感光層が積層構造の場合の電荷輸送層は、電荷輸送材料を溶剤および必要に応じて結着樹脂中に溶解または膨潤させ、これを電荷発生層上に塗布することにより設けることができる。電荷輸送材料としては、前記一般式(A)～(J)で表される高分子化合物から選択される少なくとも 1 種が用いられる。一般式(A)～(E)で表される高分子電荷輸送材料は、これを繰り返し単位とする 2 種以上の共重合体であってもよく、その

重合度 n_1 は5~5000の範囲にある。一般式 (F) および (G) で表される高分子電荷輸送材料の重合度 n は、10~300の範囲にあり、一般式 (H) ~

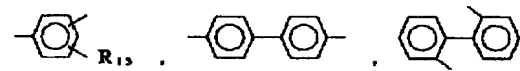
(J) で表される高分子電荷輸送材料の重合度 n は、5~1000の範囲にある。これらの高分子電荷輸送材料の好ましい重量平均分子量 (M_w) は、 $5 \times 10^3 \sim 7.5 \times 10^5$ 、さらに好ましくは $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ である。

【0020】ここで、一般式 (A) ~ (J) における各符号で示される基を例示すると、次のようなものが挙げられる。炭素数1~24のアルキル基を示す Ar_1 中の R_1 、 Ar_1 (基Y) 中の R_1 、 R_1' 、 Ar_2 と Ar_2' 中の R_2 、 Ar_2 と Ar_2' 中の R_2 、 R_2' 、さらに R_3 、 R_3' 、 R_4 、 R_4' 、 R_5 および R_5' としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ステアリル基等の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。炭素数6から24までのアリール基を示すことのある R_6 、 R_6' 、 R_7 、 R_7' 、 R_8 および R_8' としては、例えばフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基、アセナフテニル基、ピレニル基等が挙げられる。炭素数1から30までのアルキレン基を示す Ar_1 (基Y) 中の R_1 、 R_1' 、基 X_1 と X_1' 中の R_{11} 、さらに X_1 、 X_2 、 X_2' 、 X_3 、 X_4 、 X_4' 、 X_5 、 X_6 、 X_6' 、 X_7 、 X_7' 、 X_9 、 X_{10} 、 X_{10}' 、 X_{11} 、 X_{11}' および X_{12} としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基、オクタデシレン基や2, 2-プロピレン基等の直鎖状または分岐状のアルキレン基が挙げられる。炭素数6から24までのアリール基を示す基 X_1 と X_1' 中の R_{11} 、 Ar_1 (基Y) 中の Ar_1 、さらに X_1 、 X_2 、 X_2' 、 X_3 、 X_4 、 X_4' 、 X_5 、 X_6 、 X_6' 、 X_7 および X_7' としては、例えばフェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基、アントラキノニレン基、フルオレニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。炭素数1~15のアルキレンオキシ基または炭素数6~24のアリーレンオキシ基を示すことのある X_1 および X_1' としては、例えばメチレンオキシ基、エチレンオキシ基、テトラメチレンオキシ基等や、フェノキシ基、ピフェニルオキシ基、ナフチロキシ基等が挙げられる。

【0021】上記のアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリーロキシ基、ベンジロキシ基等のアリーラルコキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトロ基、アミノ基、エチルアミノ基、アニリノ基、ジメチルアミノ基等

の第一級ないし第三級アミノ基、カルボキシ基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、フェニロキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基などが挙げられる。また、アリール基またはアリーレン基も、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基の他に、上記したような置換基を有していてもよい。以上の符号のうち、例えば X_1 としては、下記の基から選択される基が特に好ましい。

【化19】



上記式において、 R_{11} は炭素数1~24の置換または非置換のアルキル基を示す。

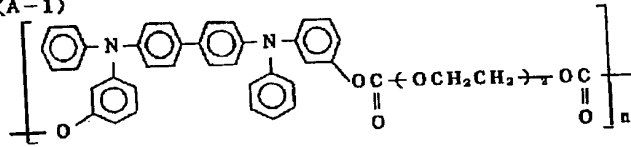
【0022】 X_1 および X_1' は、炭素数1~10のアルキレン基またはアルキレンオキシ基や炭素数6~20のアリーレン基またはアリーレンオキシ基が好ましく、さらにアルキレン基鎖中に酸素原子が1個以上介在するかまたはアリーレン基が1個以上の酸素原子を介して複数個結合してもよい。これらの例としては、 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---OCH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---(OCH}_2\text{---CH}_2\text{---)}_n\text{---}$ 、 $\text{---(OCH}_2\text{---CH}_2\text{---)}_n\text{---}$ 、 $\text{---C}_6\text{H}_4\text{---OC}_6\text{H}_4\text{---}$ 、 $\text{---OC}_6\text{H}_4\text{---OC}_6\text{H}_4\text{---}$ 等が好ましい。また、 X_{10} 、 X_{10}' 、 X_{11} 、 X_{11}' および X_{12} は、炭素数1~10のアルキレン基が好ましく、さらに酸素原子が1個以上介在すると共にアリーレン基が1個以上介在してもよい炭素数2~25のアルキレン基またはアルキレンオキシ基であってもよい。これらの例としては、上記 X_1 および X_1' の他に、 $\text{---CH}_2\text{---OCH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OCH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OCH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O(CH}_2\text{---)}_n\text{---OCH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_2\text{---)}_n\text{---OCH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---(CH}_2\text{---CH}_2\text{---O)}_n\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OC}_6\text{H}_4\text{---OCH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ 等が好ましい。前記の基 X_1 、 X_1' 中の R_{11} は、酸素原子が1個以上介在する炭素数2~25のアルキレン基であってもよく、その例としては上記のアルキレン基等が挙げられる。また、ハロゲン原子を示すことのある R_9 、 R_9' 、 R_{10} および R_{10}' としては、上記したようなフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。アルコキシ基を示すことのある R_9 、 R_9' 、 R_{10} および R_{10}' としては、上記したようなメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

【0023】次いで、前記一般式 (A) ~ (J) で表される高分子電荷輸送材料のうち、好ましく使用される具体例を以下に掲載する。なお、式中の n は、前記 n_1 、 n_2 および n_3 に対応する重合度を意味する。一般式

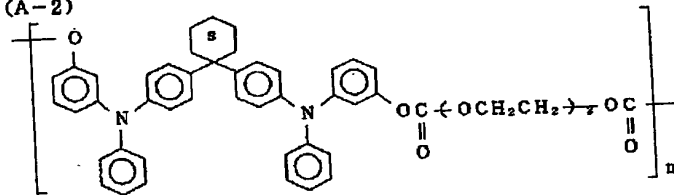
17

(A) で表される高分子電荷輸送材料を下記に示す。 * * 【化20】

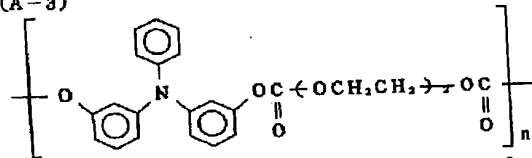
(A-1)



(A-2)

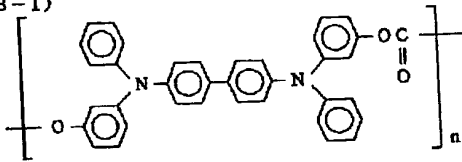


(A-3)

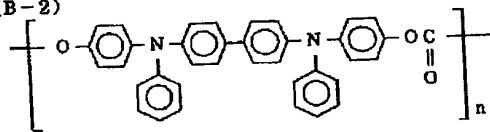


【0024】一般式 (B) で表される高分子電荷輸送材料を下記に示す。

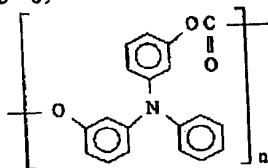
【化21】
(B-1)



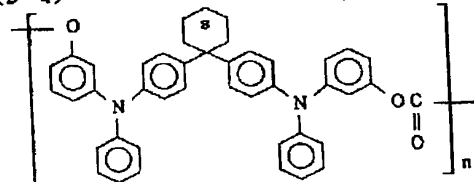
(B-2)



(B-3)



(B-4)



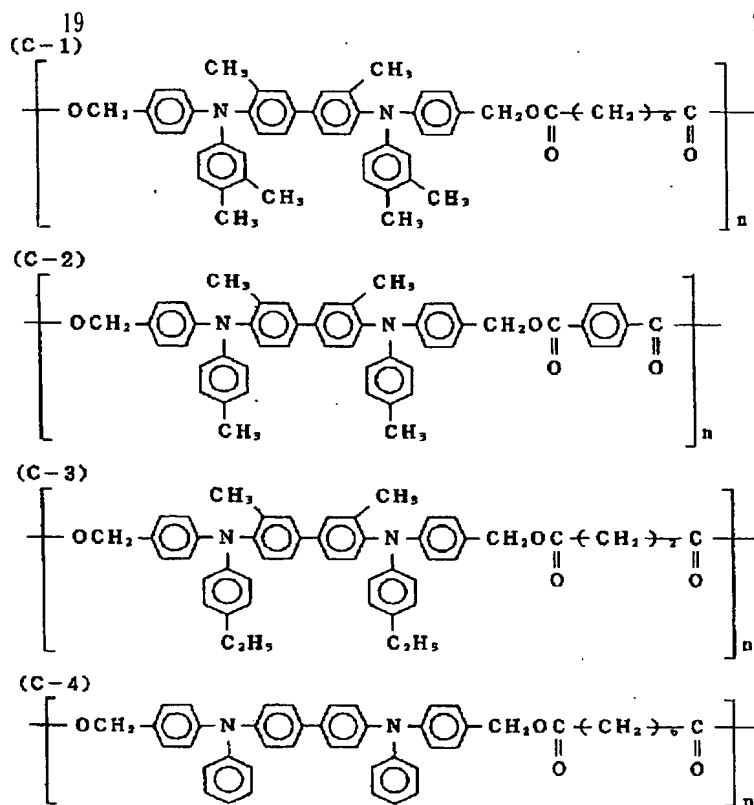
【0025】一般式 (C) で表される高分子電荷輸送材料を下記に示す。

【化22】

20

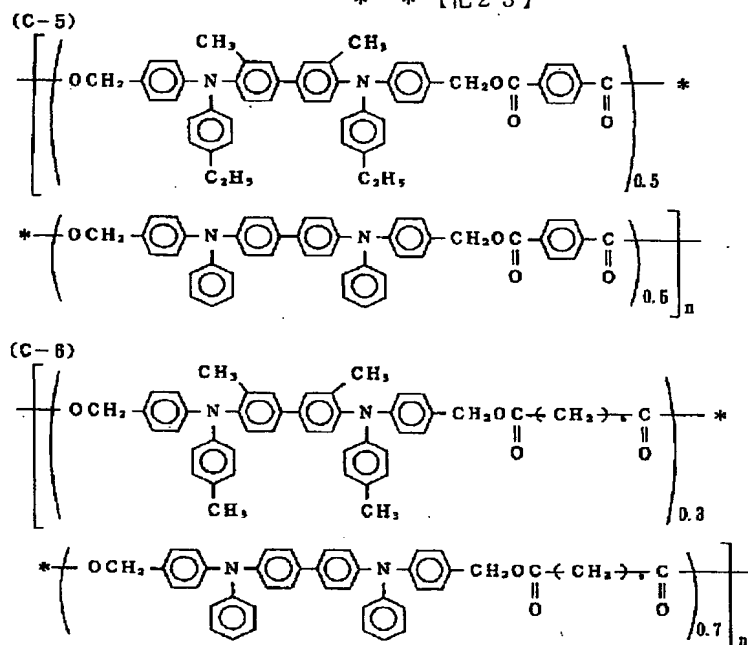
30

40



【0026】

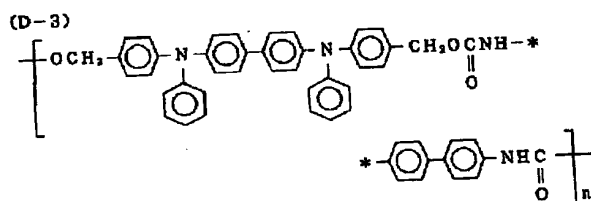
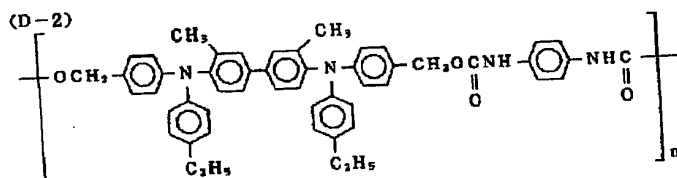
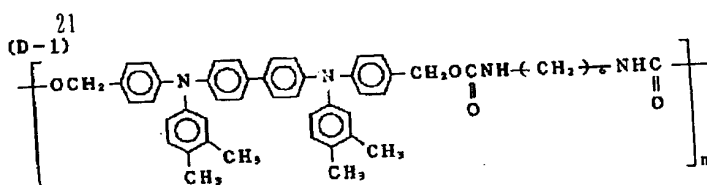
* * 【化23】



【0027】一般式 (D) で表される高分子電荷輸送材料を下記に示す。

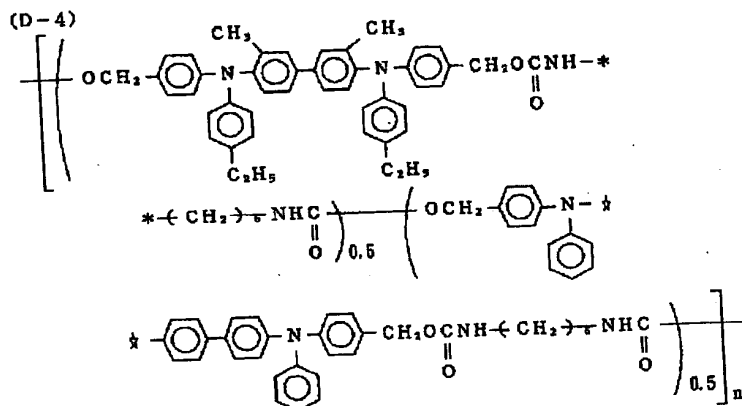
【化24】

(12)

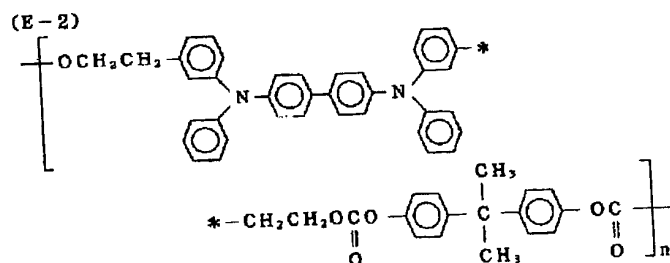
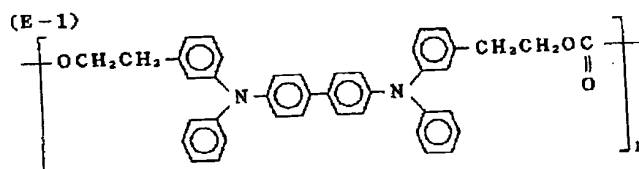


【0028】

* * 【化25】



【0029】一般式 (E) で表される高分子電荷輸送材料を下記に示す。 ※ 【化26】

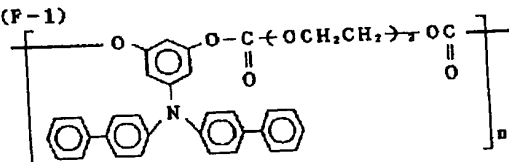


【0030】一般式 (F) で表される高分子電荷輸送材料を下記に示す。 【化27】

(13)

23

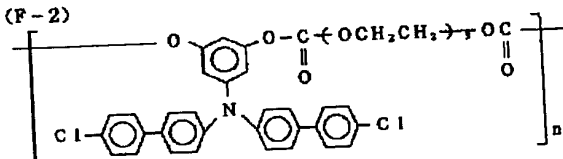
(F-1)



[0031]

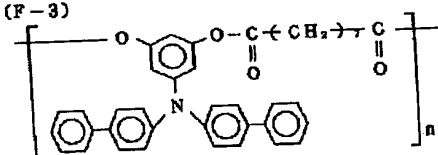
[化28]

(F-2)

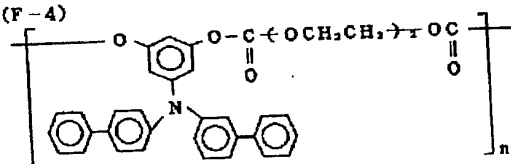


10

(F-3)

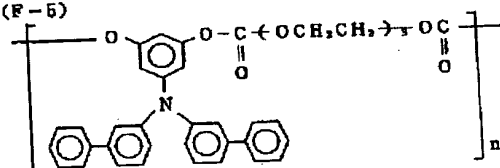


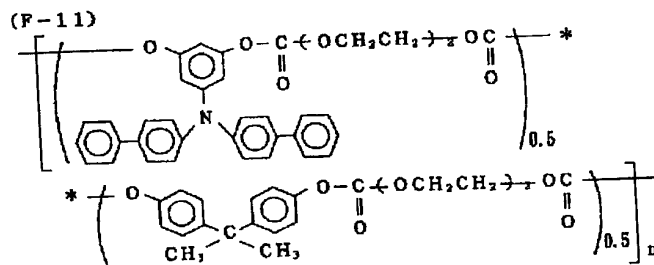
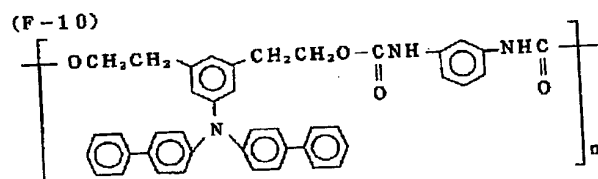
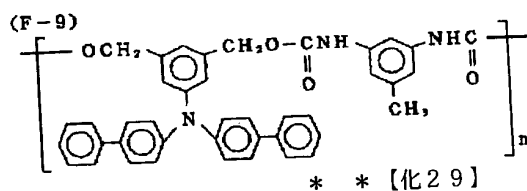
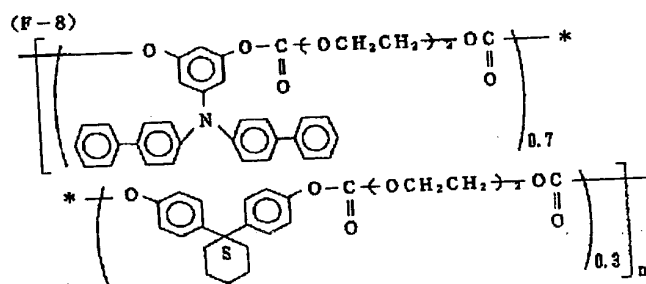
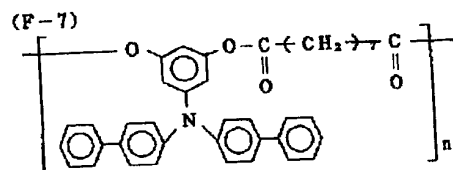
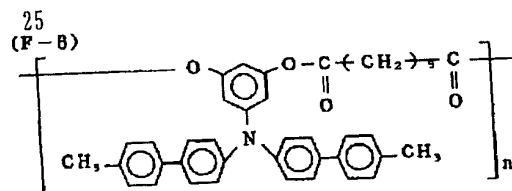
(F-4)



20

(F-5)

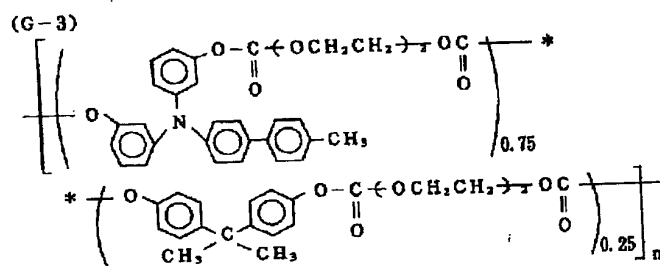
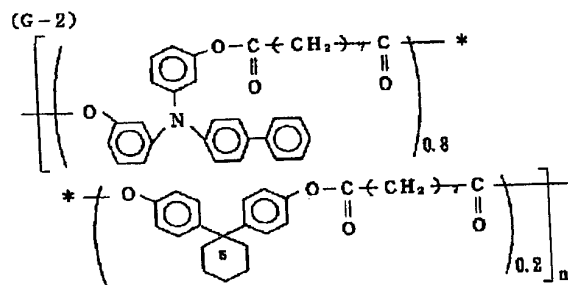
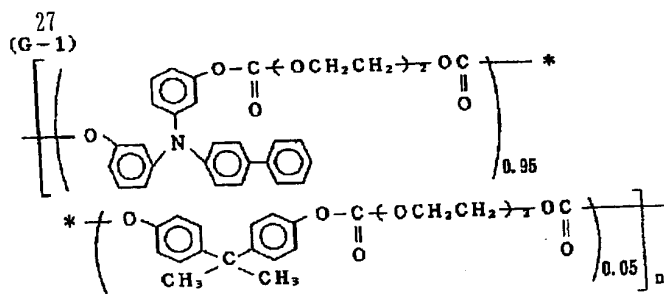




【0032】

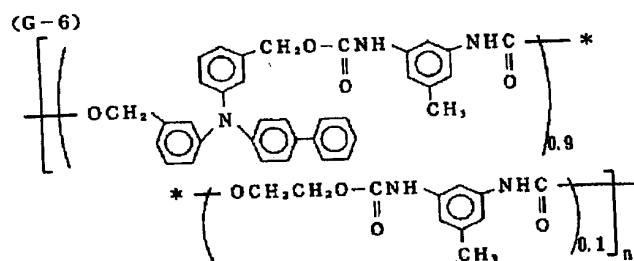
【0033】一般式 (G) で表される高分子電荷輸送材料を下記に示す。

【化30】



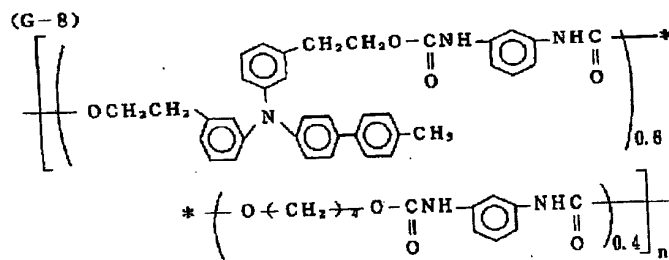
【0034】

【化31】



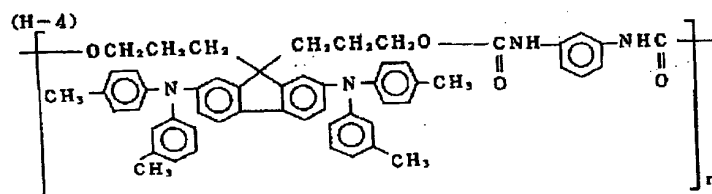
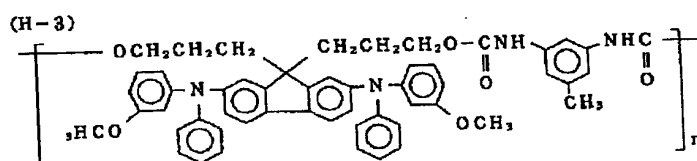
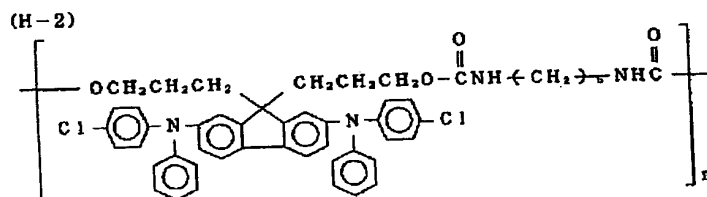
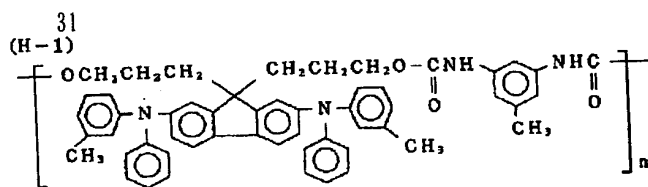
【 0 0 3 5 】

* * 【化3 2】



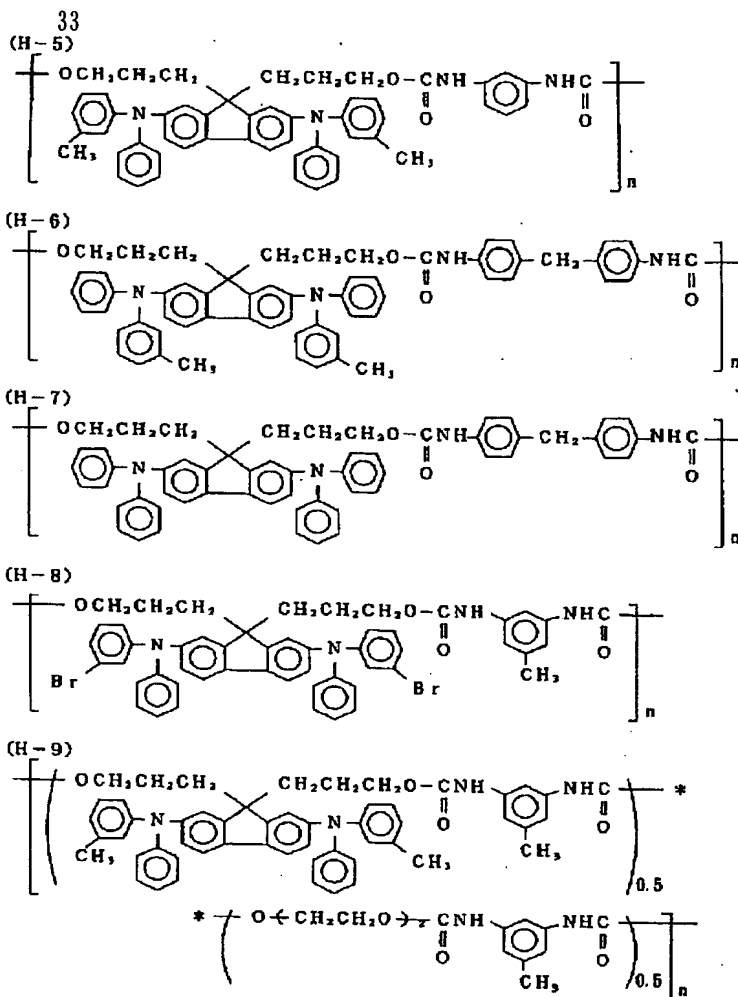
【0036】一般式(H)で表される高分子電荷輸送材料を下記に示す。

【化3 3】



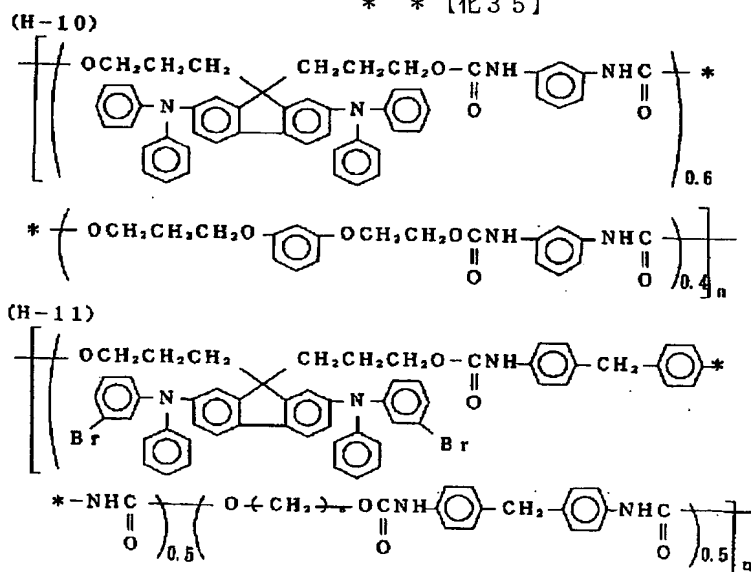
[0037]

[化34]



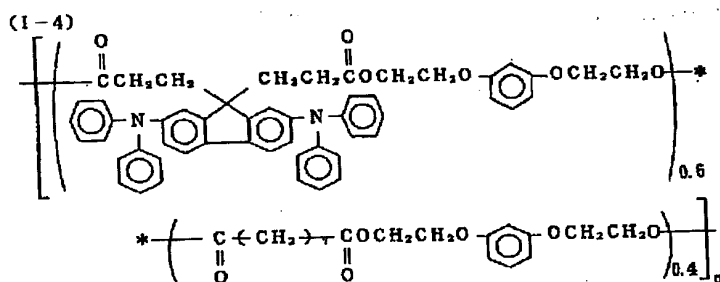
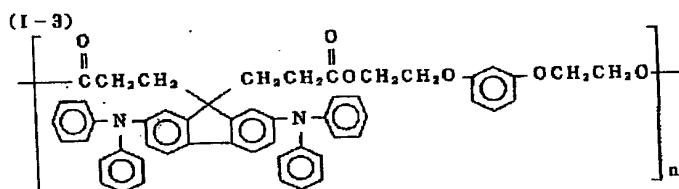
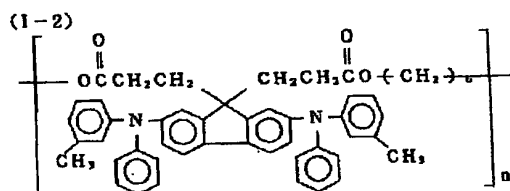
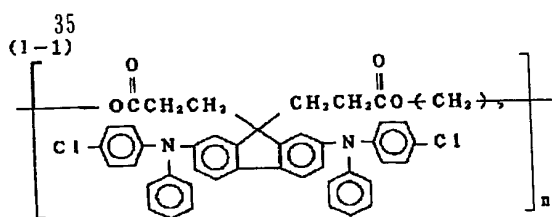
【0038】

* * 【化35】



【0039】一般式(I)で表される高分子電荷輸送材料を下記に示す。

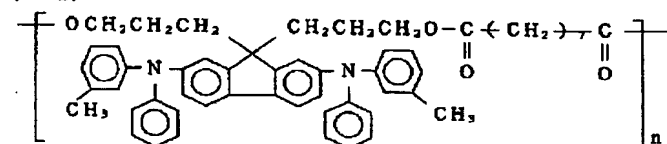
【化36】



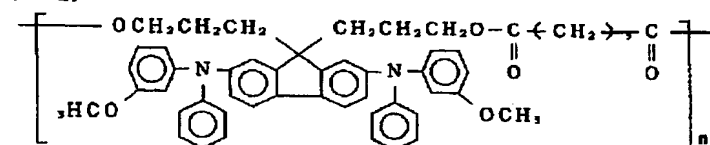
【0040】一般式(J)で表される高分子電荷輸送材料を下記に示す。

【化37】

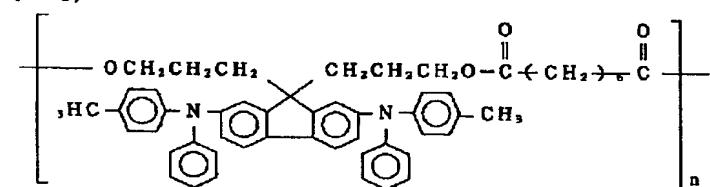
(J-1)



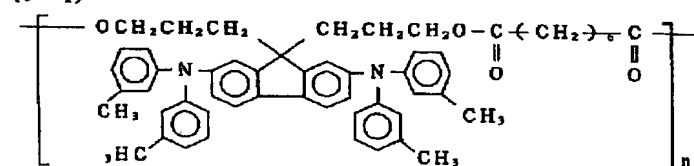
(J-2)



(J-3)



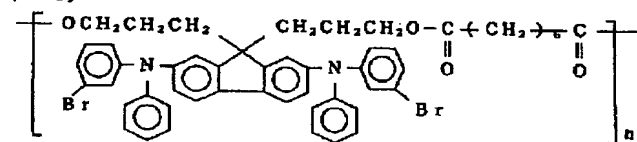
(J-4)



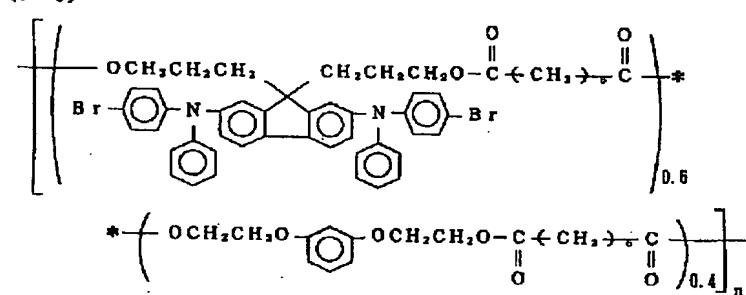
【0041】

* * 【化38】

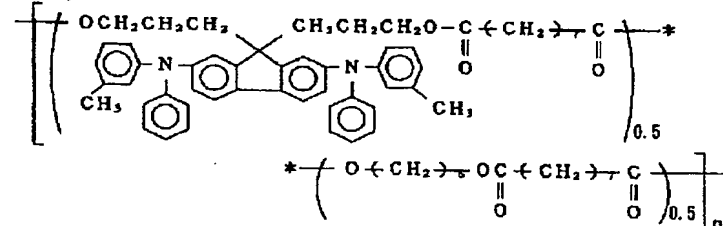
(J-5)



(J-6)



(J-7)



【0042】電荷輸送層を設ける際に用いる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素

類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、メチレンクロライド、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエー

テル等の環状または直鎖状のエーテル類等の通常の有機溶剤を単独または2種以上混合して用いることができる。さらに必要に応じて、特に電荷輸送層を最表面層とする場合には耐摩耗性を向上させる目的で、結着樹脂として、前記構造式(K)～(O)で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂またはその共重合体から選択される少なくとも1種を高分子電荷輸送材料と混合して用いることができるが、これらに限定されるものではない。結着樹脂を用いる場合、ポリカーボネート樹脂の好ましい粘度平均分子量(M_v)は、 $3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ である。高分子電荷輸送材料とポリカーボネート樹脂の配合比(重量比)は、5:1～1:1が好ましい。また、塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を挙げることができる。電荷輸送層の厚みは、一般的には5～50 μm、好ましくは10～30 μmが適当である。

【0043】感光体における感光層が単層構造の場合、感光層は、電荷発生材料、電荷輸送材料、溶剤および必要に応じて結着樹脂からなる分散液を導電性支持体または下引層上に塗布することにより設けることができる。電荷発生材料、電荷輸送材料、溶剤および結着樹脂は前記と同様のものが使用され、前記と同様の塗布方法に従って感光層が形成される。この場合、電荷発生材料と高分子電荷輸送材料との配合比は、重量比で1:10～1:1の範囲が適当である。

【0044】本発明の画像形成方法において、複写機中で発生するオゾンや酸化性ガスあるいは光、熱による感光体の劣化を防止する目的で、感光層中に酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤等の添加剤を添加することができる。例えば、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハイドロキノン、スピロクマロン、スピロインダノンおよびそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐化合物等が挙げられる。光安定剤の例としては、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、ジチオカルバメート、テトラメチルピペリジン等の誘導体等が挙げられる。また、感度の向上、残留電位の低減、繰り返し使用時の疲労低減等を目的として、少なくとも1種の電子受容性物質を感光層中に含有させることができる。このような電子受容物質としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロモ無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、クロラニル、ジニトロアントラキノン、トリニトロフルオレノン、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、フタル酸等が使用可能である。これらのうち、フルオレノン系、キノン系や塩

素原子、シアノ基、ニトロ基等の電子吸引性置換基を有するベンゼン誘導体が特に好ましい。本発明において、良好な表面性を得ることを主たる目的として、添加剤を感光層中に含有させることができる。この種の添加剤としては、塗料用の改質剤として知られているものが使用できる。例えば、ジメチルシリコンオイルのようなアルキル変性シリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルのような芳香族変性シリコンオイル等が好ましい例である。これらの添加剤は、感光層ないし電荷輸送層の固相分に対して1～10,000 ppm、好ましくは5～2,000 ppmの範囲で含有させればよい。

【0045】さらにまた、本発明における感光体の表面には、前記高分子電荷輸送材料を含有させた表面保護層を従来の低分子の電荷輸送材料が結着樹脂に分子分散された電荷輸送層上に設けることもできる。表面保護層を設ける際に用いる溶剤、各種添加剤および塗布方法としては、前記の電荷輸送層と同様のものを用いることができる。この際、表面保護層の耐摩耗性を向上させる目的で、高分子電荷輸送材料と前記構造式(K)～(O)で表されるポリカーボネート樹脂またはその共重合体とを併用することが望ましい。表面保護層の厚みは、一般的には1～10 μm、好ましくは2～5 μmが適当である。

【0046】次に、本発明の画像形成方法について説明する。図5は画像形成装置の一例を示すものであって、画像形成方法は次のようにして実施される。すなわち、円筒状の感光体10表面を電源11から導電性部材(接触帯電器)12に電圧を印加することにより帯電させる。次いで、原稿像を照射する光学系や、レーザー、LED等の画像入力装置13からの光により露光し、静電荷像を形成させる。形成された静電荷像は、現像器14によってトナーで可視化され、トナー像に変換させる。この場合、現像は磁気ブラシ法を採用することができる。トナー像は、その後圧力転写器または静電転写器15によって用紙16に転写され、定着装置17によって定着される。一方、転写後の感光体10表面に残留したトナーは、ブレードを用いたクリーナー機構18により除去され、そして感光体10表面に僅かに残った電荷は除電器19により消去される。導電性部材を用いて感光体を帯電させる方法としては、上記のように、導電性部材に電圧を印加するが、印加電圧は均一性の点から、直流電圧のみよりも、直流電圧に交流電圧を重ねたものが好ましい。また、電圧の範囲としては、直流電圧は正または負の50～2000 Vが好ましく、特に100～1500 Vが好ましい。重ねる交流電圧はピーク間電圧が400～1800 V、好ましくは800～1600 V、特に1200～1600 Vが好ましい。このピーク間電圧が1800 Vを越えると、交流電圧を重ねない場合よりむしろ均一な帯電が得られなくなる。交流電圧の周波数は100～2000 Hzが好ましい。

【0047】本発明において、接触帯電を行う上記導電性部材の形状は、ブラシ状、ブレード状、ピン電極状またはローラー状等のいずれでもよく、中でもローラー状部材を用いることが好ましい。ローラー状部材は、通常外側から抵抗層とこれを支持する弾性層と芯材から構成される。さらに必要に応じて、抵抗層の外側に保護層を設けることができる。芯材の材質としては、導電性を有するもので、一般には鉄、銅、真鍮、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル等が用いられる。またその他、導電性粒子等を分散した樹脂成形品等を用いることができる。弾性層の材質としては、導電性または半導電性を有するもので、一般にはゴム材に導電性粒子または半導電性粒子を分散したものである。ゴム材としては、EPDM、ポリブタジエン、天然ゴム、ポリイソブチレン、SBR、CR、NBR、シリコンゴム、ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴム、SBS、熱可塑性エラストマー、ノルボネゴム、フロロシリコンゴム、エチレンオキシドゴム等が用いられる。導電性粒子または半導電性粒子としては、カーボンブラック、亜鉛、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、クロム、チタニウム等の金属、 $ZnO-Al_2O_3$ 、 $SnO_2-Sb_2O_3$ 、 $In_2O_3-SnO_2$ 、 $ZnO-TiO_2$ 、 $MgO-Al_2O_3$ 、 $FeO-TiO_2$ 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 MgO 等の金属酸化物を用いることができる。これらの材質は単独または2種以上混合して用いてもよい。2種以上混合して用いる場合には、一方が微粒子状でもよく、フッ素系樹脂の微粒子を用いることができる。

【0048】抵抗層および保護層の材質としては、結着樹脂に導電性粒子または半導電性粒子を分散して抵抗を調整したもので、その抵抗率は $10^1 \sim 10^{14} \Omega cm$ 、好ましくは $10^3 \sim 10^{12} \Omega cm$ 、さらには $10^1 \sim 10^{12} \Omega cm$ が好ましい。結着樹脂としては、アクリル樹脂、セルロース樹脂、ポリアミド樹脂、メトキシメチル化ナイロン、エトキシメチル化ナイロン、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、PET、ポリチオフェン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、PFA、FEP、ポリエチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂等が用いられる。導電性粒子または半導電性粒子としては、上記弾性層と同様のカーボンブラック、金属、金属酸化物が用いられる。また、抵抗層および/または保護層の膜厚は、 $0.01 \sim 1000 \mu m$ 、好ましくは $0.1 \sim 500 \mu m$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 100 \mu m$ である。また必要に応じて、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン等の酸化防止剤、クレール、カオリン等の充填剤、シリコンオイル等の潤滑剤を添加することができる。これらの層を形成する手段としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティン

グ法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法、真空蒸着法、プラズマコーティング法等を挙げることができる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例によってより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、下記の「部」は「重量部」を意味する。

実施例 1

- 10 ジルコニウム化合物（商品名：オルガチックス ZC540、マツモト製薬社製）10部およびシラン化合物（商品名：A1110、日本ユニカー社製）1部とi-プロパノール40部およびブタノール20部からなる溶液をアルミニウムパイプ上に浸漬コーティング法で塗布し、 $150^\circ C$ において10分間加熱乾燥して膜厚 $0.1 \mu m$ の下引層を形成した。次いで、x型無金属フタロシアニン結晶1部をポリビニルブチラル樹脂（商品名：エスレック BM-S、積水化学社製）1部およびシクロヘキサノン100部と混合し、ガラスビーズと共にサンドミルで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を上記下引層上に浸漬コーティング法で塗布し、 $100^\circ C$ において10分間加熱乾燥して膜厚 $0.15 \mu m$ の電荷発生層を形成した。次に、高分子電荷輸送材料として前記したE-2（重量平均分子量： $M_w=170,000$ ）3部をモノクロロベンゼン15部およびテトラヒドロフラン15部の混合溶剤に溶解し、得られた塗布液を電荷発生層上に浸漬コーティング法で塗布し、 $115^\circ C$ において1時間加熱乾燥して膜厚 $20 \mu m$ の電荷輸送層を形成した。以上のようにして感光体を製造した。

30 【0050】実施例 2

高分子電荷輸送材料としてE-2に代えて前記したC-5（ $M_w=180,000$ ）を用いた以外は、実施例1と同様にして感光体を製造した。

実施例 3

高分子電荷輸送材料としてE-2に代えて前記したD-3（ $M_w=170,000$ ）を用いた以外は、実施例1と同様にして感光体を製造した。

実施例 4

- 40 高分子電荷輸送材料としてE-2に代えて前記したB-2（ $M_w=250,000$ ）2部を用いた以外は、実施例1と同様にして感光体を製造した。

実施例 5

高分子電荷輸送材料としてE-2に代えて前記したA-2（ $M_w=170,000$ ）2部と前記構造式(L)で表されるポリカーボネート樹脂（粘度平均分子量： $M_v=5 \times 10^4$ ）1部を用いた以外は、実施例1と同様にして感光体を製造した。

実施例 6

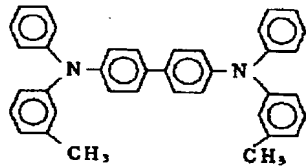
- 50 高分子電荷輸送材料としてE-2に代えて前記したF-3（ $M_w=180,000$ ）2部を用い、結着樹脂とし

て前記構造式 (M) で表されるポリカポネート樹脂 ($M_v = 3 \times 10^4$) 1部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感光体を製造した。

【0051】比較例 1

電荷輸送材料として下記化学式で表されるベンジジン化合物 2部および結着樹脂として前記構造式 (K) で表されるポリカポネート樹脂 ($M_v = 4 \times 10^4$) 3部をモノクロロベンゼン 10部およびテトラヒドロフラン 10部の混合溶剤に溶解した塗布液を用いて電荷輸送層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして感光体を製造した。

【化 39】



【0052】実施例 7

高分子電荷輸送材料として前記した H-5 ($M_w = 240,000$) 2部をモノクロロベンゼン 15部およびテトラヒドロフラン 15部の混合溶剤に溶解し、得られた塗布液を比較例 1 の電荷輸送層上に浸漬コーティング法で塗布し、115℃において1時間加熱乾燥して膜厚 5 μm の表面保護層を形成した以外は、比較例 1 と同様にして感光体を製造した。

実施例 8

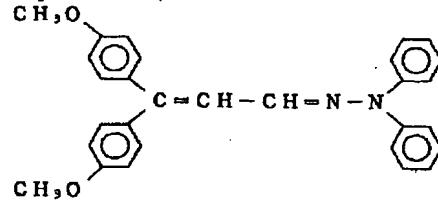
高分子電荷輸送材料として H-5 に代えて前記した J-4 ($M_w = 180,000$) 3部を用いた以外は、実施例 7 と同様にして感光体を製造した。

【0053】比較例 2

電荷輸送材料として比較例 1 の前記ベンジジン化合物に代えて下記化学式で表されるヒドラゾン化合物 3部および結着樹脂として前記構造式 (L) で表されるポリカーボネート樹脂 ($M_v = 5 \times 10^4$) 3部を用いて電荷輸*

* 送層を形成した以外は、比較例 1 と同様にして感光体を製造した。

【化 40】



10 【0054】実施例 9

高分子電荷輸送材料として前記した I-4 ($M_w = 240,000$) 2部をモノクロロベンゼン 15部およびテトラヒドロフラン 15部の混合溶剤に溶解し、得られた塗布液を比較例 2 の電荷輸送層上に浸漬コーティング法で塗布し、115℃において1時間加熱乾燥して膜厚 5 μm の表面保護層を形成した以外は、比較例 2 と同様にして感光体を製造した。

実施例 10

高分子電荷輸送材料として I-4 に代えて前記した G-5 ($M_w = 180,000$) を用いた以外は、実施例 7 と同様にして感光体を製造した。

【0055】このようにして製造された各感光体と下記の導電性部材をレーザービームプリンター (XP-11 改造機、富士ゼロックス社製) に装着し、バイアスとして直流電圧 -550V および交流電圧 1000V (ピーク間電圧) を印加して、5万回の繰り返しプリントを行い、5万回後の画質を評価すると共に、感光体の最表面層の摩耗量を測定した。それらの結果を表 1 に示す。なお、導電性部材は、芯材として 6mm 径のステンレス棒を用い、弾性層として抵抗 $10^6 \Omega \text{cm}$ の導電性 EPDM ゴムを用い、抵抗層として抵抗 $10^9 \Omega \text{cm}$ のエポキシロリンゴムを用いて、12mm 径の導電性ロールを形成した。

【表 1】

	5 万回 プリント 後の 画 質	5 万回プリント後 摩耗量 (μm)
実施例 1	欠 陥 な し	1. 9
" 2	欠 陥 な し	2. 1
" 3	欠 陥 な し	2. 2
" 4	欠 陥 な し	2. 2
" 5	欠 陥 な し	2. 5
" 6	欠 陥 な し	2. 4
比較例 1	2 万枚プリント後にトナーフィルミグ発生 2. 5 万枚プリント後に摩耗傷	8. 7
実施例 7	欠 陥 な し	2. 9
" 8	欠 陥 な し	2. 8
比較例 2	1. 5 万枚プリント後にトナーフィルミグ発生 2 万枚プリント後に摩耗傷	9. 7
実施例 9	欠 陥 な し	2. 3
" 10	欠 陥 な し	2. 0

【0056】さらに、各感光体を通常のスコロトロンに 50 による帯電手段を有するレーザービームプリンター (XP

フロントページの続き

(72) 発明者 岡野 貞夫
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
(72) 発明者 額田 克己
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72) 発明者 今井 彰
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
(72) 発明者 五十嵐 良作
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内